



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-179043

(43)Date of publication of application : 18.07.1995

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

B41M 5/30

(21)Application number : 05-328101

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 24.12.1993

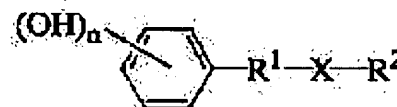
(72)Inventor : MARUYAMA ATSUSHI
IIDA KAZUYUKI

(54) REVERSIBLE THERMAL RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a material capable of forming and erasing an image in good contrast and capable of holding an image stable with the elapse of time by adding a usually colorless or light-colored electron donating dye precursor and an electron acceptive compd. having a specific structure generating a reversible hue change in the dye precursor by heating.

CONSTITUTION: A usually colorless or light-colored electron donating dye precursor and an electron acceptive compd. represented by formula (wherein n is an integer of 1-3, R1 is a 1-18C divalent hydrocarbon group, X is a divalent group having at least one or more of a -CONH-bond excepting an amide bond and a urea bond and R2 is a 1-24C hydrocarbon group) generating a reversible hue change in the dye precursor by heating are added. As a result, a reversible thermal recording material capable of forming and erasing an image in good contrast and capable of holding an image stable with the elapse of time under daily living environment and also stable under a more severe condition can be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3113479

[Date of registration]

22.09.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

DELPHION

RESEARCHPRODUCTSINSIDE DELPHION

Log OutWork FilesSaved SearchesMy AccountSearch: Quick/Number Boolean Advanced DerwentHelp

ASAIN 0058

Select CRStop Tracking

The Delphion Integrated View

Get Now: ☒ PDF | [More choices...](#)

Tools: Add to Work File: ☐ Create new Work File

View: [INPADOC](#) | Jump to: [Top](#) Go to: [Derwent](#)

Title: **JP07179043A2: REVERSIBLE THERMAL RECORDING MATERIAL**

Derwent Title: Reversible heat-sensitive recording material - comprises substrate and recording layer comprising colourless or high-coloured electron-donating dye precursor and specific electron accepting cpd. [\[Derwent Record\]](#)

Country: **JP** Japan
Kind: **A** (See also: [JP03113479B2](#))

Inventor: **MARUYAMA ATSUSHI;**
IIDA KAZUYUKI;

Assignee: **MITSUBISHI PAPER MILLS LTD**
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Published / Filed: **1995-07-18 / 1993-12-24**

Application Number: **JP1993000328101**

IPC Code: **B41M 5/26; B41M 5/30;**

Priority Number: **1993-12-24 JP1993000328101**

Abstract: **PURPOSE:** To obtain a material capable of forming and erasing an image in good contrast and capable of holding an image stable with the elapse of time by adding a usually colorless or light-colored electron donating dye precursor and an electron acceptive compd. having a specific structure generating a reversible hue change in the dye precursor by heating.

CONSTITUTION: A usually colorless or light-colored electron donating dye precursor and an electron acceptive compd. represented by formula (wherein n is an integer of 1-3, R1 is a 1-18C divalent hydrocarbon group, X is a divalent group having at least one or more of a -CONH-bond excepting an amide bond and a urea bond and R2 is a 1-24C hydrocarbon group) generating a reversible hue change in the dye precursor by heating are added. As a result, a reversible thermal recording material capable of forming and erasing an image in good contrast and capable of holding an image stable with the elapse of time under daily living environment and also stable under a more severe condition can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

INPADOC Legal Status: **None** [Get Now: Family Legal Status Report](#)

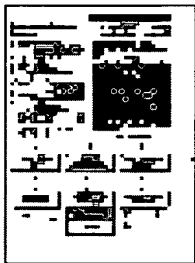
Designated Country: **DE FR GB**

Family: [Show 17 known family members](#)

Forward References: [Go to Result Set: Forward references \(1\)](#)

PDF	Patent	Pub.Date	Inventor	Assignee	Title
	US6596669	2003-07-22	Maruyama; Jun	Mitsubishi Paper Mills Limited	Reversible two-color heat-sensitive recording material and recording method

Other Abstract Info: **DERABS C95-171632**



[View Image](#)

1 page



[Nominate this for the Gallery...](#)



Copyright © 1997-2004 The Thomson Corporation

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) | [Help](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-179043

(43) 公開日 平成7年(1995)7月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26 5/30			B 4 1 M 5/ 18	1 0 1 A 1 0 8

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-328101
(22) 出願日 平成5年(1993)12月24日

(71) 出願人 000005980
三菱製紙株式会社
東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
(72) 発明者 丸山 淳
東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内
(72) 発明者 飯田 和之
東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

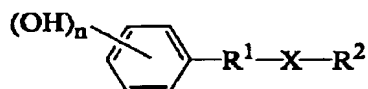
(54) 【発明の名称】 可逆性感熱記録材料

(57) 【要約】

【目的】 良好なコントラストで画像の形成・消去が可能で、日常生活の環境下で経時的に安定な画像を保持可能な可逆性感熱記録材料を提供することである。

【構成】 通常無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体と、加熱により該染料前駆体に可逆的な色調変化を生じせしめる下記一般式化1で表される電子受容性化合物とを含有する可逆性感熱記録材料。

【化1】

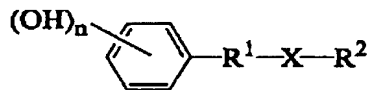


(式化1中、nは1以上3以下の整数を、R¹ は炭素数1から18の二価の炭化水素基を、Xは-CONH-結合を少なくとも一つ以上持つ二価の基を表す。但し、単なるアミド、尿素結合は除く。R² は炭素数1から24の炭化水素基を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 通常無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体と、加熱により該染料前駆体に可逆的な色調変化を生じせしめる下記一般式1で表される電子受容性化合物とを含有する可逆性感熱記録材料。

【化1】



(式化1中、nは1以上3以下の整数を、R¹ は炭素数1から18の二価の炭化水素基を、Xは-CONH-結合を少なくとも一つ以上持つ二価の基を表す。但し、単なるアミド、尿素結合は除く。R² は炭素数1から24の炭化水素基を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、加熱により画像形成及び消去が可能な可逆性感熱記録材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 感熱記録材料は一般に支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と電子受容性の顔色剤とを主成分とする感熱記録層を設けたものであり、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光等で加熱することにより、染料前駆体と顔色剤とが瞬時反応し記録画像が得られるもので、特公昭43-4160号、特公昭45-14039号公報等に開示されている。

【0003】 一般にこのような感熱記録材料は、一度画像を形成するとその部分を消去して再び画像形成前の状態に戻すことは不可能であるため、さらに情報を記録する場合には画像が未形成の部分に追記するしかなかった。このため感熱記録部分の面積が限られている場合には、記録可能な情報が制限され必要な情報を全て記録できないという問題が生じていた。

【0004】 近年、このような問題に対処するため画像形成・画像消去が繰り返して可能な可逆性感熱記録材料が考案されており、例えば、特開昭54-119377号公報、特開昭63-39377号公報、特開昭63-41186号公報では、樹脂母材とこの樹脂母材中に分散された有機低分子から構成された感熱記録材料が記載されている。しかしこの方法は、熱エネルギーによって感熱記録材料の透明度を可逆的に変化させる物であるため、画像形成部と画像未形成部のコントラストが不十分である。

【0005】 また、特開昭50-81157号公報、特開昭50-105555号公報に記載された方法においては、形成する画像は環境温度に従って変化するものであるため、画像形成状態と消去状態を保持する温度が異なっており、常温下ではこの2つの状態を任意の期間保持することが出来ない。

【0006】 さらに、特開昭59-120492号公報には、呈色成分のヒステリシス特性を利用し、記録材料をヒステリシス温度域に保つことにより画像形成状態・消去状態を維持する方法が記載されているが、この方法では画像形成及び消去に加熱源と冷却源が必要な上、画像の形成状態及び消去状態を保持できる温度領域がヒステリシス温度領域内に限られる欠点を有しており、日常生活の温度環境で使用するには未だ不十分である。

【0007】 一方、特開平2-188293号公報、特開平2-188294号公報、国際公開番号WO90/11898号には、ロイコ染料と加熱によりロイコ染料を発色及び消色させる顔減色剤から構成される可逆性感熱記録媒体が記載されている。顔減色剤は、ロイコ染料を発色させる酸性基と、発色したロイコ染料を消色させる塩基性基を有する両性化合物で、熱エネルギーの制御により酸性基による発色作用または塩基性基による消色作用の一方を優先的に発生させ、発色と消色を行うものである。しかしこの方法では、熱エネルギーの制御のみで完全に発色反応と消色反応を切り換えることは不可能で、両反応がある割合で同時に起こるため、十分な発色濃度が得られず、また、消色が完全には行えない。そのため十分な画像のコントラストが得られない。また、塩基性基の消色作用は常温で発色部にも作用するため、経時的に発色部の濃度が低下する現象が避けられない。更に、特開平5-124360号公報には加熱によりロイコ染料を発色及び消色させる可逆性感熱記録媒体が記載されており、電子受容性化合物として有機リン酸化合物、α-ヒドロキシ脂肪族カルボン酸、脂肪酸ジカルボン酸及び炭素数12以上の脂肪族基を有するアルキルチオフェノール、アルキルオキシフェノール、アルキルカルバモイルフェノール、没食子酸アルキルエステルなどの特定のフェノール化合物が例示されている。しかし、この記録媒体でもやはり発色濃度が低い、または、消色が不完全というふたつの問題を同時に解決することはできないし、その画像の経時安定性においても実用上満足すべきものではない。この画像の経時安定性を改善すべく、以前我々は特願平5-256825号明細書である特定の電子受容性化合物を見出し、日常生活の環境下で経時的に安定な画像を保持できるまでに至った。しかしながら、この電子受容性化合物をもってしても、更に過酷な条件下においてはその画像の経時的安定性は満足すべきものではなかった。

【0008】 このように、従来の技術では良好な画像コントラストを持ち、画像の形成・消去が可能で、日常生活の環境下で経時的に安定な、更にはそれよりも過酷な条件下においても安定な画像を保持可能な実用的可逆性感熱記録材料は知られていなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、良好なコントラストで画像の形成・消去が可能で、日常生活

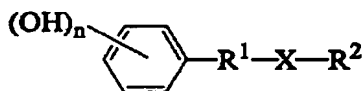
の環境下で経時的に安定な、更にはそれよりも過酷な条件下においても安定な画像を保持可能な、かつ消去温度幅が広く実用上満足できる可逆性感熱記録材料を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、この課題を解決するため研究を行った結果、通常無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体に加熱により可逆的な色調変化、すなわち、発色及び消色を生じせしめる下記一般式化2で表される電子受容性化合物が存在することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

【化2】



【0012】(式化2中、nは1以上3以下の整数を、R¹は炭素数1から18の二価の炭化水素基を、Xは-CONH-結合を少なくとも一つ以上持つ二価の基を表す。但し、単なるアミド、尿素結合は除く。R²は炭素数1から24の炭化水素基を表す。)

【0013】化2で表される化合物の中、R¹は炭素数1から18の二価の炭化水素基を表すが、好ましくは炭素数1から12の二価の炭化水素基である。R²は炭素数1から24の炭化水素基を表すが、好ましくは炭素数6から22の炭化水素基である。更に、R¹とR²との炭素数の和が11以上35以下である場合が特に好ましい。R¹及びR²は具体的には主として、各々アルキレン基及びアルキル基を表すが、それぞれその基中に芳香環を含んでもよく、特にR¹の場合は芳香環のみでもよい。一方、式化2中のXは-CONH-結合を少なくとも一つ以上持つ二価の基を表すが、その具体例としては、ウレタン(-NHCOO-、-OCONH-)、ジアシルアミン(-CONHCO-)、ジアシルヒドラジン(-CONHNHCO-)、しゅう酸ジアミド(-NHCOCONH-)、アシル尿素(-CONHCONH-)、セミカルバジド(-NHCONHNH-)、アシルセミカルバジド(-CONHNHCONH-)、アシルセミカルバジド(-CONHNHCONH-)、ジアシルアミノメタン(-CONHCH₂NHCONH-)、1-アシルアミノ-1-ウレイドメタン(-CONHCH₂NHCONH-)、マロンアミド(-NHCOCH₂CONH-)等の基が挙げられる。アミド(-CONH-)、アミド(-NHCO-)、尿素(-NHCONH-)は、これに含まれない。

【0014】本発明に用いる、通常無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体に可逆的な色調変化を生じせしめる電子受容性化合物の具体例としては、下記に挙げるものなどがあるが、本発明はこれに限定されるものではない。

い。

【0015】N-[2-(p-ヒドロキシフェニル)エチル]カルバミン酸-n-オクタデシル、N-[6-(p-ヒドロキシフェニル)ヘキシル]カルバミン酸-n-テトラデシル、N-[p-(p-ヒドロキシフェニル)フェニル]カルバミン酸-n-ドデシル、N-n-オクタデシルカルバミン酸-[2-(p-ヒドロキシフェニル)エチル]、N-n-デシルカルバミン酸-[11-(p-ヒドロキシフェニル)ウンデカニル]、N-n-テトラデシルカルバミン酸-[p-(p-ヒドロキシフェニル)フェニル]、N-[3-(p-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]-N-n-オクタデカノイルアミン、N-[6-(p-ヒドロキシフェニル)ヘキサノイル]-N-n-オクタデカノイルアミン、N-[3-(p-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]-N-(p-n-オクチルベンゾイル)アミン、N-[2-(p-ヒドロキシフェニル)アセト]-N'-n-ドデカノヒドラジド、N-[2-(p-ヒドロキシフェニル)アセト]-N'-n-オクタデカノヒドラジド、N-[3-(p-ヒドロキシフェニル)プロピオノ]-N'-n-オクタデカノヒドラジド、N-[3-(3,4-ジヒドロキシフェニル)プロピオノ]-N'-n-オクタデカノヒドラジド、N-[2-(p-ヒドロキシフェニル)アセト]-N'-n-ドコサノヒドラジド、N-[3-(p-ヒドロキシフェニル)プロピオノ]-N'-n-ドコサノヒドラジド、N-[3-(3,4-ジヒドロキシフェニル)プロピオノ]-N'-n-ドコサノヒドラジド、N-[6-(p-ヒドロキシフェニル)ヘキサノ]-N'-n-テトラデカノヒドラジド、N-[6-(p-ヒドロキシフェニル)ヘキサノ]-N'-n-オクタデカノヒドラジド、N-[6-(p-ヒドロキシフェニル)ヘキサノ]-N'-n-(p-n-オクチルベンゾ)ヒドラジド、N-[11-(p-ヒドロキシフェニル)ウンデカノ]-N'-n-デカノヒドラジド、N-[11-(p-ヒドロキシフェニル)ウンデカノ]-N'-n-テトラデカノヒドラジド、N-[11-(p-ヒドロキシフェニル)ウンデカノ]-N'-n-オクタデカノヒドラジド、N-[11-(p-ヒドロキシフェニル)ウンデカノ]-N'-n-(6-フェニル)ヘキサノヒドラジド、N-[11-(3,4,5-トリヒドロキシフェニル)ウンデカノ]-N'-n-オクタデカノヒドラジド、N-[p-(p-ヒドロキシフェニル)ベンゾ]-N'-n-オクタデカノヒドラジド、N-[p-(p-ヒドロキシフェニル)ベンゾ]-N'-n-オクタデカノヒドラジド、N-[2-(p-ヒドロキシフェニル)エチル]-N'-n-テトラデシルオキサミド、N-[3-(p-ヒドロキシフェニル)プロピル]-N'-n-オクタデシルオキサミド、N-[3-(3,4-ジヒドロキシフェニル)プロピル]-N'-n-オクタデシルオキサミド、N-[11-(p-ヒド

5

ロキシフェニル) ウンデカニル] -N'-n-デシルオキサミド、N-[p-(p-ヒドロキシフェニル) フェニル] -N'-n-オクタデシルオキサミド、N-[2-(p-ヒドロキシフェニル) アセチル] -N'-n-ドデシル尿素、N-[2-(p-ヒドロキシフェニル) アセチル] -N'-n-オクタデシル尿素、N-[3-(p-ヒドロキシフェニル) プロピオニル] -N'-n-オクタデシル尿素、N-[p-(p-ヒドロキシフェニル) ベンゾイル] -N'-n-オクタデシル尿素、N-[2-(p-ヒドロキシフェニル) エチル] -N'-n-ドデカノイル尿素、N-[2-(p-ヒドロキシフェニル) エチル] -N'-n-オクタデカノイル尿素、N-[p-(p-ヒドロキシフェニル) フェニル] -N'-n-オクタデカノイル尿素、4-[2-(p-ヒドロキシフェニル) エチル] -1-n-テトラデシルセミカルバジド、4-[2-(p-ヒドロキシフェニル) エチル] -1-n-オクタデシルセミカルバジド、4-[p-(p-ヒドロキシフェニル) フェニル] -1-n-テトラデシルセミカルバジド、1-[2-(p-ヒドロキシフェニル) エチル] -4-n-テトラデシルセミカルバジド、1-[2-(p-ヒドロキシフェニル) エチル] -4-n-オクタデシルセミカルバジド、1-[p-(p-ヒドロキシフェニル) フェニル] -4-n-テトラデシルセミカルバジド、1-[2-(p-ヒドロキシフェニル) アセチル] -4-n-テトラデシルセミカルバジド、1-[3-(p-ヒドロキシフェニル) プロピオニル] -4-n-オクタデシルセミカルバジド、1-[11-(p-ヒドロキシフェニル) ウンデカノイル] -4-n-デシルセミカルバジド、1-[p-(p-ヒドロキシフェニル) ベンゾイル] -4-n-オクタデシルセミカルバジド、4-[2-(p-ヒドロキシフェニル) エチル] -1-n-テトラデカノイルセミカルバジド、4-[2-(p-ヒドロキシフェニル) エチル] -1-n-オクタデカノイルセミカルバジド、4-[p-(p-ヒドロキシフェニル) フェニル] -1-n-オクタデカノイルセミカルバジド、1-[2-(p-ヒドロキシフェニル) アセトアミド] -1-n-ドデカノイルアミノメタン、1-[2-(p-ヒドロキシフェニル) アセトアミド] -1-n-オクタデカノイルアミノメタン、1-[3-(p-ヒドロキシフェニル) プロパンアミド] -1-n-オクタデカノイルアミノメタン、1-[11-(p-ヒドロキシフェニル) ウンデカンアミド] -1-n-デカノイルアミノメタン、1-[p-(p-ヒドロキシフェニル) ベンズアミド] -1-n-オクタデカノイルアミノメタン、1-[2-(p-ヒドロキシフェニル) アセトアミド] -1-(3-n-ドデシルウレイド) メタン、1-[2-(p-ヒドロキシフェニル) アセトアミド] -1-(3-n-オクタデシルウレイド) メタン、1-[3-(p-ヒドロキシフェニル) プロパンアミド] -1-(3-n-オク

6

タデシルウレイド) メタン、1-[11-(p-ヒドロキシフェニル) ウンデカンアミド] -1-(3-n-デシルウレイド) メタン、1-[p-(p-ヒドロキシフェニル) ベンズアミド] -1-(3-n-オクタデシルウレイド) メタン、1-{3-[2-(p-ヒドロキシフェニル) エチル] ウレイド} -1-n-オクタデカノイルアミノメタン、1-{3-[p-(p-ヒドロキシフェニル) フェニル] ウレイド} -1-n-オクタデカノイルアミノメタン、N-[2-(p-ヒドロキシフェニル) エチル] -N'-n-オクタデシルマロンアミド、N-[p-(p-ヒドロキシフェニル) フェニル] -N'-n-オクタデシルマロンアミド等が挙げられる。

【0016】本発明による電子受容性化合物はそれぞれ1種または2種以上を混合して使用してもよく、通常無色ないし淡色の染料前駆体に対する本発明による電子受容性化合物の使用量は、5~5000重量%、好ましくは10~3000重量%である。

【0017】本発明に用いられる通常無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体としては一般に感圧記録紙や感熱記録紙等に用いられるものに代表されるが、特に制限されるものではない。具体的な例としては、例えば下記に挙げるものなどがあるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0018】(1) トリアリールメタン系化合物

3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(クリスタルバイオレットラクトン)、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-フェニルインドール-3-イル)フタリド、3, 3-ビス(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(9-エチルカルバゾール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(2-フェニルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3-p-ジメチルアミノフェニル-3-(1-メチルピロール-2-イル)-6-ジメチルアミノフタリド等、

【0019】(2) ジフェニルメタン系化合物

4, 4'-ビス(ジメチルアミノフェニル)ベンズヒドリルベンジルエーテル、N-クロロフェニルロイコオラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオラミン等、

【0020】(3) キサンテン系化合物

ローダミンBアニリノラクタム、ローダミンB-p-クロロアニリノラクタム、3-ジエチルアミノ-7-ジベ

ンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェニルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3,4-ジクロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、

【0021】3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル)トリルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル)トリルアミノ-6-メチル-7-フェネチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(4-ニトロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル)プロピルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル)イソamilアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル)シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル)テトラヒドロフルリルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等、

【0022】(4)チアジン系化合物

ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等、

【0023】(5)スピロ系化合物

3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3,3'-ジクロロスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフト- (3-メトキシベンゾ)スピロピラン、3-プロピルスピロベンゾピラン等。

【0024】前記通常無色ないし淡色の染料前駆体はそれぞれ1種または2種以上を混合して使用してもよい。

【0025】次に本発明の可逆性感熱記録材料の具体的製造方法について述べるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0026】本発明の可逆性感熱記録材料の製造方法の具体例としては、通常無色ないし淡色の染料前駆体と本発明による電子受容性化合物を主成分とし、これらを支持体上に塗布或いは印刷して可逆性感熱記録層を形成する方法が挙げられる。

【0027】通常無色ないし淡色の染料前駆体と、本発明による電子受容性化合物を可逆性感熱記録層に含有させる方法としては、各々の化合物を単独で溶媒に溶解もしくは分散媒に分散してから混合する方法、各々の化合物を混ぜ合わせてから溶媒に溶解もしくは分散媒に分散する方法、各々の化合物を加熱溶解し均一化した後冷却し、溶媒に溶解もしくは分散媒に分散する方法等が挙げられるが特定されるものではない。

【0028】また、可逆性感熱記録層の強度を向上する等の目的でバインダーを可逆性感熱記録層中に添加する

事も可能である。バインダーの具体例としては、デンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸3元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩等の水溶性高分子、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸エステル、スチレン/ブタジエン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル/ブタジエン共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体等のラテックスなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0029】また、可逆性感熱記録層の発色感度及び消色温度を調節するための添加剤として、熱可融性物質を可逆性感熱記録層中に含有させることができる。60℃~200℃の融点を有するものが好ましく、特に80℃~180℃の融点を有するものが好ましい。一般の感熱記録紙に用いられている増感剤を使用することもできる。例えば、N-ヒドロキシメチルスチアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミドなどのワックス類、2-ベンジルオキシナフタレン等のナフトール誘導体、p-ベンジルビフェニル、4-アリルオキシビフェニル等のビフェニル誘導体、1,2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、2,2'-ビス(4-メトキシフェノキシ)ジエチルエーテル、ビス(4-メトキシフェニル)エーテル等のポリエーテル化合物、炭酸ジフェニル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ビス(p-メチルベンジル)エステル等の炭酸またはシュウ酸ジエステル誘導体等を併用して添加することができる。

【0030】本発明の可逆性感熱記録材料に用いられる支持体としては、紙、各種不織布、織布、合成樹脂フィルム、合成樹脂ラミネート紙、合成紙、金属箔、ガラス等、あるいはこれらを組み合わせた複合シートを目的に応じて任意に用いることができ、更に、透明、半透明或いは不透明にいずれであっても良い。また、これらに限定されるものでもない。

【0031】本発明の可逆性感熱記録材料の層構成は、可逆性感熱記録層のみであっても良い。必要に応じて、可逆性感熱記録層上に保護層を設けることも又、可逆性感熱記録層と支持体の間に中間層を設けることもできる。この場合、保護層および/または中間層は2層ないしは3層以上の複数の層から構成されていてもよい。更に可逆性感熱記録層中および/または他の層および/または可逆性感熱記録層が設けられている面および/または反対側の面に、電氣的、磁氣的、光学的に情報が記録可能な材料を含んでも良い。また、可逆性感熱記録層が設けられている面と反対側の面にカール防止、帯電防止を目的としてバックコート層を設けることもできる。

【0032】可逆性感熱記録層は、各発色成分を微粉砕して得られる各々の分散液を混合し、支持体上に塗布、印刷して乾燥する方法、各発色成分を溶媒に溶解して得られる各々の溶液を混合し、支持体上に塗布、印刷して乾燥する方法などにより得ることができる。この場合、例えば、各発色成分を一層ずつに含有させ、多層構造としてもよい。

【0033】また、可逆性感熱記録層及び／または保護層及び／または中間層には、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、尿素-ホルマリン樹脂等の顔料、その他に、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、ステアリン酸アミド、カスターワックス等のワックス類を、また、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等の分散剤、さらに界面活性剤、蛍光染料などを含有させることもできる。

【0034】

【作用】本発明による電子受容性化合物は、ロイコ染料を発色させる能力を持つにも拘らず、特異的に消色効果すなわち可逆効果も持ち合わせている。このことは全く予期しないことであり、通常性感熱記録材料に用いている電子受容性化合物、即ち、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル等ではこのような可逆効果は全く見られない。

【0035】本発明の感熱記録材料の画像形成及び消去原理は未だ明確ではないが、以下の様に考えられる。通常無色ないし淡色の染料前駆体は、フェノール性化合物のような電子受容性化合物と共に加熱すると染料前駆体から電子受容性化合物への電子移動が起こり発色する。この時、電子受容性化合物分子は発色した染料分子の極めて近傍に存在していると考えられる。また、発色した染料分子から電子受容性化合物分子を引き離すと、発色した染料分子は再び電子を受け取り、発色前の染料前駆体の状態となる。本発明は加熱により、電子受容性化合物分子と染料分子との距離を変化させ発色及び消色を行うものと考えられる。

【0036】さらに詳しく述べるならば、本発明による電子受容性化合物は、その構造の中に大きな脂肪鎖を持つため、染料前駆体分子および発色した染料分子との相溶性が低く、凝固した状態では互いに殆ど溶け合わないと考えられる。また、加熱熔融状態の様に染料前駆体分子と本発明による電子受容性化合物分子が自由に運動できる状態では、染料前駆体分子と本発明による電子受容性化合物分子は互いにある割合で溶け合い、発色状態となる。それ故、発色している熔融状態の混合物をゆっくり冷却すると、降温するに従い本発明による電子受容性化合物と染料分子は互いに溶け合わなくなって相分離

し、消色する。この時、本発明による電子受容性化合物は分子内に、アミド結合等の水素結合能力を持つ結合を含有しているため、分子間水素結合により速やかに結晶化してしまう。一方、急速に冷却を行うと、相分離する前、即ち発色状態のままに固化するため、発色状態が固定され固化後も発色状態が安定に保持される。

【0037】以上のように、本発明による可逆性感熱記録材料は、染料分子と本発明による電子受容性化合物との相溶状態および相分離状態を作りだし、発色および消色状態を発現させるものと考えられる。発色を行うには、加熱に引き続き急速な冷却が起これば良く、例えばサーマルヘッド、レーザー光等による加熱により可能である。また、加熱後ゆっくり冷却すれば消色し、例えば熱ロール、熱スタンプ、サーマルヘッド、高周波加熱、熱風、電熱ヒーター或いはハロゲンランプ等の光源からの輻射熱等を用いることにより行える。

【0038】次に、化2で表される電子受容性化合物の具体的合成例の代表例を以下に示す。中間体として用いられるω-ヒドロキシフェニルカルボン酸は、例えば、J. Am. Chem. Soc., 69, 3018, (1947) などに記載されている方法によって合成することができる。

【0039】合成例1

N-[2-(p-ヒドロキシフェニル)アセト]-N'-n-オクタデカノヒドラジドの合成。攪拌機を付けた100mlのフラスコ内に、p-ヒドロキシフェニルアセトヒドラジド3.3g、トリエチルアミン2.1g、ジメチルアセトアミド30mlを仕込み、加温溶解した。これに室温下、オクタデカノイルクロリド5.7gを滴下し、同温で1時間攪拌した。反応固形物を一度加温溶解したのち、希塩酸水溶液100ml、氷30gに投入し、析出した結晶を濾取した。この結晶を順に熱ベンゼン、熱1-プロパノールで洗浄し、目的物7.3gを得た。融点201℃。

【0040】合成例2

N-[3-(p-ヒドロキシフェニル)プロピオノ]-N'-n-オクタデカノヒドラジドの合成。攪拌機を付けた100mlのフラスコ内に、p-ヒドロキシフェニルプロピオノヒドラジド3.6g、トリエチルアミン2.1g、ジメチルアセトアミド30mlを仕込み、加温溶解した。これに室温下、オクタデカノイルクロリド5.7gを滴下し、同温で1時間攪拌した。反応固形物を一度加温溶解したのち、希塩酸水溶液100ml、氷30gに投入し、析出した結晶を濾取した。1-プロパノールより再結晶を行い、目的物7.3gを得た。融点171℃。

【0041】合成例3

N-[5-(p-ヒドロキシフェニル)バレリル]-N'-n-ドコサノヒドラジドの合成。攪拌機を付けた100mlのフラスコ内に、p-ヒドロキシフェニルプロバレリックヒドラジド2.1g、トリエチルアミン1.

1 g、ジメチルアセトアミド20 mlを仕込み、加温溶解した。これに室温下、別途、ベヘン酸3.4 gとオキサリルクロリド1.9 gから合成した酸クロリドを滴下し、同温で1時間攪拌した。反応固形物を一度加温溶解したのち、希塩酸水溶液50 ml、氷15 gに投入し、析出した結晶を濾取した。i-プロパノールより再結晶を行い、目的物4.4 gを得た。融点146℃。

【0042】合成例4

1-(p-ヒドロキシフェニル)アセトアミド-1-n-
-オクタデカノイルアミノメタンの合成。攪拌機、冷却
器を付けた200 mlのフラスコ内に、p-ヒドロキシ
フェニルアセトアミド13.2 g、N-ヒドロキシメチ
ル-n-オクタデカンアミド20.0 g、濃塩酸5滴及
びテトラヒドロフラン140 mlを仕込み、60℃で5
時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却後、300 m
lの蒸留水に投入し、析出した結晶を濾取した。i-プ
ロパノールより再結晶を行い、目的物18.6 gを得
た。融点176℃。

【0043】合成例5

N-[2-(p-ヒドロキシフェニル)エチル]-N'-
-n-オクタデシルオキサミドの合成。攪拌機を付けた
100 mlのフラスコ内に、チラミン塩酸塩5.2 g、
アセトニトリル40 mlを仕込み、氷冷下トリエチルア
ミン7.6 gを加えた。次いで、クロログリオキシル酸
エチル4.1 gを30分間かけて滴下し、その後同温に
て1時間攪拌した。反応液を希塩酸水溶液100 ml、
氷15 gに投入し、酢酸エチルで2回抽出し、これを合
わせ順に希塩酸水溶液、蒸留水、飽和食塩水で洗浄し
た。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去し
得られた油状物をエタノール300 mlに溶解し、オク
タデシルアミン8.2 gを加え30分間加熱還流した。
反応液を室温まで冷却後、析出した結晶を濾取し、目的
物8.8 gを得た。融点167℃。

【0044】

【実施例】以下実施例によって本発明を更に詳しく説明
する。

【0045】実施例1

(A) 可逆性感熱塗液の作成

染料前駆体である3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチ
ル-7-アニリノフルオラン40部を2.5%ポリビニ
ルアルコール水溶液90部と共にボールミルで24時間
粉碎し、染料前駆体分散液を得た。次いでN-[2-
(p-ヒドロキシフェニル)アセト]-N'-n-オク
タデカノヒドラジド100部を2.5%ポリビニルアル
コール水溶液400部と共にボールミルで24時間粉碎
し分散液を得た。上記2種の分散液を混合した後、10
%ポリビニルアルコール水溶液200部、水400部を
添加、よく混合し、可逆性感熱塗液を作成した。

【0046】(B) 可逆性感熱記録材料の作成

(A) で調製した可逆性感熱塗液をポリエチレンテレフ

タレート (PET) シートに、固形分塗抹量4 g/m²
となる様に塗抹し、乾燥後、スーパーカレンダーで処理
して可逆性感熱記録材料を得た。

【0047】実施例2

実施例1で用いたN-[2-(p-ヒドロキシフェニ
ル)アセト]-N'-n-オクタデカノヒドラジドのか
わりに、N-[3-(p-ヒドロキシフェニル)プロピ
オノ]-N'-n-ドコサノヒドラジドを使用した他
は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を得た。

【0048】実施例3

実施例1で用いたN-[2-(p-ヒドロキシフェニ
ル)アセト]-N'-n-オクタデカノヒドラジドのか
わりに、N-[5-(p-ヒドロキシフェニル)パレリ
ル]-N'-n-ドコサノヒドラジドを使用した他は、
実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を得た。

【0049】実施例4

実施例1で用いたN-[2-(p-ヒドロキシフェニ
ル)アセト]-N'-n-オクタデカノヒドラジドのか
わりに、1-(p-ヒドロキシフェニル)アセトアミド
-1-n-オクタデカノイルアミノメタンを使用した他
は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を得た。

【0050】実施例5

実施例1で用いたN-[2-(p-ヒドロキシフェニ
ル)アセト]-N'-n-オクタデカノヒドラジドのか
わりに、N-[2-(p-ヒドロキシフェニル)エチ
ル]-N'-n-オクタデシルオキサミドを使用した他
は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を得た。

【0051】実施例6

実施例1で用いたN-[2-(p-ヒドロキシフェニ
ル)アセト]-N'-n-オクタデカノヒドラジドのか
わりに、N-[3-(p-ヒドロキシフェニル)プロピ
オニル]-N'-n-オクタデシル尿素を使用した他
は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を得た。

【0052】実施例7

実施例1で用いたN-[2-(p-ヒドロキシフェニ
ル)アセト]-N'-n-オクタデカノヒドラジドのか
わりに、4-[2-(p-ヒドロキシフェニル)エチ
ル]-1-n-オクタデカノイルセミカルバジドを使用
した他は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を
得た。

【0053】実施例8

実施例1で用いたN-[2-(p-ヒドロキシフェニ
ル)アセト]-N'-n-オクタデカノヒドラジドのか
わりに、1-[3-(p-ヒドロキシフェニル)プロピ
オニル]-4-n-オクタデシルセミカルバジドを使用
した他は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を
得た。

【0054】実施例9

実施例1で用いたN-[2-(p-ヒドロキシフェニ
ル)アセト]-N'-n-オクタデカノヒドラジドのか

わりに、N-*n*-オクタデシルカルバミン酸-[2-(*p*-ヒドロキシフェニル)エチル]を使用した他は、実施例1と同様に可逆性感熱記録材料を得た。

【0055】実施例10

実施例1で用いたN-[2-(*p*-ヒドロキシフェニル)アセト]-N'-*n*-オクタデカノヒドラジドのかわりに、1-[2-(*p*-ヒドロキシフェニル)アセトアミド]-1-*n*-テトラデカノイルアミノメタンを使用した他は、実施例1と同様に可逆性感熱記録材料を得た。

【0056】実施例11

実施例1で用いたN-[2-(*p*-ヒドロキシフェニル)アセト]-N'-*n*-オクタデカノヒドラジドのかわりに、1-[3-(*p*-ヒドロキシフェニル)プロパンアミド]-1-(N'-*n*-オクタデシルウレイド)メタンを使用した他は、実施例1と同様に可逆性感熱記録材料を得た。

【0057】比較例1

実施例1で用いたN-[2-(*p*-ヒドロキシフェニル)アセト]-N'-*n*-オクタデカノヒドラジドのかわりに、没食子酸とステアリルアミンとの塩を使用した他は、実施例1と同様にした。

【0058】比較例2

実施例1で用いたN-[2-(*p*-ヒドロキシフェニル)アセト]-N'-*n*-オクタデカノヒドラジドのかわりに、2,2-ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)プロパンを使用した他は、実施例1と同様にした。

【0059】比較例3

実施例1で用いたN-[2-(*p*-ヒドロキシフェニル)アセト]-N'-*n*-オクタデカノヒドラジドのかわりに、*p*-(*n*-オクタデシルチオ)フェノールを使用した他は、実施例1と同様にした。

【0060】試験1(発色濃度=熱応答性)

実施例1~11および比較例1~3で得た感熱記録材料を、京セラ製印字ヘッドKJT-256-8MGF1付き大倉電気製感熱ファクシミリ印字試験機TH-PMDを用いて印加パルス1.1ミリ秒で印加電圧26ボルトの条件で印字し、得られた発色画像の濃度を濃度計マクベスRD918を用いて測定した。結果を表1に示した。

【0061】試験2(発色濃度の経時変化=画像安定性)

10 実施例1~11および比較例1~3で得た感熱記録材料を、京セラ製印字ヘッドKJT-256-8MGF1付き大倉電気製感熱ファクシミリ印字試験機TH-PMDを用いて、印加パルス1.1ミリ秒で印加電圧26ボルトの条件で印字し、温度60℃、相対湿度30%の雰囲気下に14時間保存した後、試験1と同様に、発色部の濃度を測定し、下記数1により画像残存率を計算した。結果を表1に示した。

【0062】

$$\text{【数1】 } A = (C/B) \times 100$$

20 A:画像残存率(%)

B:試験前の画像濃度

C:試験後の画像濃度

【0063】試験3(画像の消去性)

30 実施例1~11および比較例1~3で得た感熱記録材料を、京セラ製印字ヘッドKJT-256-8MGF1付き大倉電気製感熱ファクシミリ印字試験機TH-PMDを用いて印加パルス1.1ミリ秒で印加電圧26ボルトの条件で印字し、得られた発色画像部に熱スタンプを用いて120℃で1秒間加熱した後、試験1と同様に濃度を測定した。結果を表1に示した。

【0064】

【表1】

	試験1 発色部の濃度	試験2 画像残存率	試験3 消去部の濃度	コントラスト
実施例1	1.22	92%	0.07	○
実施例2	1.31	99%	0.08	○
実施例3	1.42	99%	0.06	○
実施例4	1.20	90%	0.08	○
実施例5	1.14	91%	0.06	○
実施例6	1.14	80%	0.16	○
実施例7	1.28	90%	0.06	○
実施例8	1.21	91%	0.07	○
実施例9	1.17	80%	0.16	○
実施例10	1.24	85%	0.16	○
実施例11	1.27	92%	0.06	○
比較例1	0.47	41%	0.23	△
比較例2	1.37	96%	1.28	×
比較例3	0.68	31%	0.26	△

【0065】表1中、○は消去部の濃度が発色部の濃度の30%未満で発色部と消去部のコントラストが良好、△は消去部の濃度が発色部の濃度の30%以上80%未満でコントラストが不十分、×は消去部の濃度が発色部の濃度の80%以上で可逆性が認められないことを表す。

【0066】

【発明の効果】表1に示したように、通常無色ないし淡

色の電子供与性染料前駆体と、加熱により該染料前駆体に可逆的な色調変化を生じせしめる前記一般式1で表される電子受容性化合物とを含有する可逆性感熱記録材料により、良好なコントラストで画像の形成・消去が可能で、日常生活の環境下で経時的に安定な、更にはそれよりも過酷な条件下においても安定な画像を保持可能な画像を保持可能な可逆性感熱記録材料を得ることができた。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.